# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-266818

(43)Date of publication of application: 27.11.1991

(51)Int.CI.

G02F 1/167 G09F 9/37

G09F 9/37

(21)Application number : 02-067670

(71)Applicant: HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

16.03.1990

(72)Inventor: MATSUZAWA JUN

MATSUOKA HIROSHI YAMAGUCHI MASANORI

SUZUKI KAZUKO

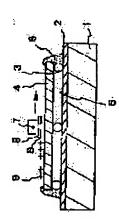
UCHIDA TAKESHI

# (54) PRODUCTION OF DISPLAY LIQUID FOR ELECTROPHORETIC DISPLAY DEVICE

# (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a long-life display liquid without losing charges for long- term by detecting the amt. of the dispersant to be eluted in a dispersion medium and maintaining the amt. of the dispersant to be added at the amt. at which the presence of the dispersant is admitted in the dispersion medium or above thereby determining the amt. of the dispersant.

CONSTITUTION: Inorg. pigments and org. pigments are used according to display colors for the fine particles of the display liquid to be packed in a space 5 of the display device and an org. solvent having a high insulating characteristic is mixed as the dispersion medium therewith, by which a dispersion soln. is prepd. Carboxylates, such as sodium oleate and sodium salt of half-hardened beef tallow, are added as the dispersant to this soln. While the elution rate of the dispersant is measured by a prescribed measuring machine at the time of addition, the amt. of the addition is so controlled as to attain over the amt. at which the presence of the dispersant in the dispersion medium is admitted. The long-life display liquid in which the fine particles are prevented from losing charges for long-term without degrading the electrical conductivity is obtd. in this way.



# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision

		•
		-1
		, •
THIS PAGE BLANK (USP	TO	
TIIIO I AGE DEARN (66)	10,	

### 19日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

# 四公開特許公報(A)

平3-266818

Sint. Cl. 5 G 02 F G 09 F

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)11月27日

310 C 3 1 1

8807-2K 8621-5G 8621-5 G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

60発明の名称 電気泳動表示装置用表示液の製造法

> **204** 願 平2-67670

23出 願 平2(1990)3月16日

· @発 明 者 松 沢 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発 研究所内 @発 明 者 tr. EXI 莧 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発 研究所内 個発 明 者 th 正 憲 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発 研究所内 個発 明 鈴 和子 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発 研究所内

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

勿出 願 人 日立化成工業株式会社 四代 理 人 弁理士 廣瀬

最終質に続く

### 1. 発明の名称

電気泳動表示装置用表示液の製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. 微粒子とそれと色の異なる分散媒とよりな る分散溶液に分散剤を添加する電気泳動表示装置 用表示液の製造法に於て、分散剤の添加を、分散 媒中に溶出する分散剤の量を検知し分散媒中の分 散剤の存在が認められる量以上となるようにコン トロールすることを特徴とする電気泳動表示装置 用表示液の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電気泳動表示装置用表示液の製造法 に関する。

#### (従来の技術)

電気泳動表示装置は、少なくとも一方は透明な 2枚の基板をスペーサを介して所要間隔を開けて 対向配置して密封空間を形成し、この密封空間に **敬粒子をこれと色の異なる分散媒中に分散させた** 表示液を充填して表示パネルとし、この表示パネ ー125ー

ルに電界を印加して表示を得ようとするもので、 透明な基板面が表示面となる。

密封空間に充填される電気泳動表示装置用表示 液は、キシレン、イソパラフィン系などの分散媒、 二酸化チタンなどの微粒子、この微粒子と色のコ ントラストを付けるための染料、界面活性剤など の分散剤及び荷電付与剤などの添加剤から成る。

この表示液に電界を印加することにより、表示 液中の微粒子が透明板側に移動し表面には微粒子 の色が現われる。これと逆方向の電界を印加する ことにより、微粒子は背面側に移動し表面には分 歓媒の色が現われる。

このように電気泳動表示装置は、電界の向きを 制御することにより所望の表示を得ることができ、 表示液が比較的人手容易な低コスト材料から成り、 視野角が通常の印刷物並に広く、消費電力が小さ く、メモリ性も有することから、安価な表示装置 として注目されている。

尚、電気泳動表示装置の電界印加手段としては、 一対の基板面に形成された電極間に電圧を印加す

特閱平3-266818(2)

る方法、特開昭 6 2 - 3 4 1 8 7 号公報に示されるようなコロナイオン発生器とこのイオンの流れを制御する制御電極から成る書込電極とにより一方の基板面に静電潜像を形成しこの静電潜像と他方の基板面の透明電極との間に電界を生じさせる方法などが使用される。

電気泳動表示装置用表示液の微粒子としては、 一般に二酸化チタンなどの高屈折率の無機顔料が 用いられる。これらの無機顔料は表示液中の分散 媒との比重差が大きいので沈降により分離してし まうため、イオン性界面活性剤などの分散剤が添 加されている。また、これらの微粒子は電界の印 加により泳動させるため、イオン性界面活性剤な どの荷電付与剤が添加されている。

(発明が解決しようとする課題)

電気泳動表示装置の長寿命化を図るためには、これに用いる表示液の長寿命化が必要であり、このためには微粒子が長期間荷電を失うことなく分散線と分離せずに分散し続けることが必要である。 そこで、分散剤及び荷電付与剤として常用される

顔料が、黄色を示すものとしてクロムイエロー、 カドミウムイエローなどの無機顔料、ファースト イエローなどの不容性アゾ化合物類、クロモフタ ルイエローなどの縮合アゾ化合物類、ベンズイミ ダゾロンアゾイエローなどのアゾ錯塩類、フラバ ンスイエローなどの縮合多環類、ナフトールイエ ローなどのニトロ化合物類などの有機顔料が、橙 色を示すものとしてモリブデートオレンジなどの 無機顔料、ベンズイミダゾロンアゾオレンジなど のアゾ錯塩類、ペリノンオレンジなどの縮合多環 類などの有機顔料が、赤色を示すものとしてべん がら、カドミウムレッドなどの無機顔料、マダレ ーキなどの染色レーキ類、レーキレッドなどの浴 解性アゾ化合物類、ナフトールレッドなどの不溶 性アゾ化合物類、クロモフタルスカーレットなど の縮合アゾ化合物類、チオインジゴボルドーなど の縮合多環類などの有機顔料が、紫色を示すもの としてマンガンバイオレットなどの無機顔料、ロ ーダミンレーキなどの染色レーキ類、ジオキサジ ンパイオレットなどの縮合多環類などの有機顔料 イオン性界面活性剤の添加量を増やす必要がある。 しかし、特にコロナイオンの帯電を利用して電界 印加を行う電気泳動表示装置では、背面の絶縁基 板を介しての電界印加となるので表示液の導電率 を低くしなければならない。そこで、イオン性界 面活性剤などの分散剤は最適量を添加しなければ ならなく、添加量の制御が困難となっている。

本発明は、表示液の導電率を低下させることな く、かつ微粒子が長期間荷電を失うことなく分数 媒と分離せずに分散し続けることが可能な長寿命 表示液の製造法を提供するものである。

(前題点を解決するための手段)

本発明は、微粒子とそれと色の異なる分散媒とよりなる分散溶液に分散剤を添加する電気泳動表示装置用表示液の製造法に於て、分散剤の添加を、分散媒中に溶出する分散剤の量を検知し分散媒中の分散剤の存在が認められる量以上となるようにコントロールすることを特徴とするものである。

本発明で用いられる微粒子としては、白色を示すものとして二酸化チタン、酸化亜鉛などの無機

微粒子と色の異なる分散媒としては、微粒子と 異なる色の染料を溶解させた高絶縁性の有機溶媒 が用いられる。ここで、染料としては有機溶媒に 溶解可能な油溶性染料が用いられ、黄色を示すも のとしてオイルイエロー3G(オリエント化学社 製商品名)などのアゾ化合物類が、 複色を示すも のとしてファーストオレンジG(BASF社製商 品名)などのアゾ化合物類が、 赤色を示すものと

特閒平3-266818(3)

導電率の低い高絶縁性の有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフテン系炭化水素などの芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ケロシン、パラフィン系炭化水素などの脂肪族炭化水素類、クロロホルム、トリクロロエチレン、トリクロロドリフルオロエチレン、臭化エチルなどのハロゲン化炭化水素類などが挙げら

れる。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で、または2種類以上を混合して用いることができる。 また 場合によっては数粒子の分数様中での分

また、場合によっては微粒子の分散媒中での分 飲性を補足するために、分散媒に溶解可能な陰イ オン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面 活性剤、非イオン性界面活性剤、ファ素系界面活 性剤、ブロック型ポリマ、グラフト型ポリマなど の分散剤をそれぞれ単独で、または2種類以上を 混合して用いることができる。

分散剤としては、オレイン酸ナトリウム、半硬化牛脂ナトリウムなどのカルボン酸塩、ドデルペンゼンスルホン酸ナトリウム、ジ2ーエチルペキシルスルホコハク酸ナトリウムなどのスキシステル塩酸ナトリウムなどのオキンステル塩などの酸ナトリウムなどのは、ラウリル横酸ナトリウムなどのは、カリル横酸ナトリウムなどのはキエンエチレンシの酸イオン界面活性剤、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルジメートなどの脂肪族アミン塩、塩化ステアリルジ

チルベンジルアンモニウムなどの芳香族アミン塩 などの陽イオン界面活性剤、レシチン類、ラウリ ルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキルー N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイ ミダゾリニウムベタインなどのベタイン類などの 両性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエ ーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレ ンラウリルエーテルなどのエーテル類、ポリオキ シエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビ タンモノラウレートなどのエーテルエステル類、 ポリエチレングリコールジステアレート、グリセ リルモノステアレートなどのエステル類、ポリオ キシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエ チレンステアリルアミンなどの含窒素類などの非 イオン性界面活性剤、パーフルオロオクタンスル ホン酸カリウム、パーフルオロオクタンポリオキ シエチレンエタノールなどのファ素系界面活性剤 などが挙げられる。これらの分散剤はそれぞれ単 独で、または2種類以上を混合して用いることが できる。

分散媒中に微粒子を分散させ、これに例えばイオン性分散剤を添加すると、分散媒中で解離した分散剤の陰イオン部または陽イオン部が微粒子の表面に優先的に吸着され、これらのイオンは分散媒中には残存しない。さらに分散剤の添加量を増すと、微粒子表面に吸着しきれなくなり、分散媒中に陰イオンまたは陽イオンとして溶出してくる。非イオン性分散剤についても同様に、分散剤の添加量が多くなると、分散媒中に溶出してくるようになる。

本発明は、微粒子を分散媒中に分散させた分散 溶液に分散剤を添加したときの分散剤の挙動を調べ、分散媒中への分散剤の溶出量に着目して分散 剤の添加量をコントロールすることにより、表示 液の導電率を低下させることなく、かつ微粒子が 長期間荷電を失うことなく分散媒と分離せずに分散し続け得るということを見いだしたことにより なされたものである。

分散剤の添加量は、分散剤の溶出率が1%以上 となるようにコントロールすることが好ましく、

特開平3-266818(4)

更には溶出率が5~70%となるようにコントロ ールすることが更に好ましい。

分散剤の添加量が分散溶液中に分散剤が検出される量以下の場合には、微粒子の分散性が悪く、 電界の印加に対しても十分に応答できない。

分散剤の検出方法としては、中和滴定、キレート滴定などの滴定法、視器比色分析、吸光光度分析などの比色法、電位差滴定、導電率測定などの電気分析法、液体クロマトグラフ、イオンクロマトグラフなどのクロマトグラフ法、原子吸光分析法などが利用できる。

このような表示被を用いた電気泳動表示装置の一例としてコロナイオンの帯電を利用した電気泳動表示装置の断面図を第1図に示す。透明基板1は、縦横500mm、厚さ3mmのガラス板であり、その片面には透明導電膜2が全面にわたって形成されている。背面基板4としては厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、スペーサ3を介して透明基板1と接着固定により対向配置させ空間5を形成させる。この空間5に

このような表示液を用いた電気泳動表示装置の 一例としてコロナイオンの帯電を利用した電気泳 動表示装置の断面図を第1図に示す。透明基板1 は、綵機500mm、厚さ3mmのガラス板であり、 その片面には透明導電膜2が全面にわたって形成 されている。背面基板 4 としては厚さ 1 0 0 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、 スペーサ3を介して透明基板1と接着固定により 対向配置させ空間 5 を形成させる。この空間 5 に 本発明の電気泳動表示装置用表示液を充填後、密 封することにより電気泳動表示パネルが得られる。 一方、金メッキタングステン線(コロナワイヤ) 7に、正または負の3~10KV程度の電圧を印加 することによって発生するコロナイオンを制御電 極8により制御しこの電気泳動表示パネルの背面 基板4上にイオンを選択的に帯電させて静電潜像 9 を形成させる。イオンの帯電した部分は透明電 極2との間に電界を生じ、これにより表示液中の **敬粒子が透明基板側に移動し表面に微粒子の色が** 現われる。イオンの帯電しなかった部分には電界

本発明の電気泳動表示装置用表示液を充填後、密 封することにより電気泳動表示装置が得られる。 一方、金メッキタングステン線(コロナワイヤ) 7に、正または負の3~1 OKV程度の電圧を印加 することによって発生するコロナイオンを制御電 極8により制御しこの電気泳動表示装置の背面基 板4上にイオンを選択的に帯電させて静電潜像9 を形成させる。イオンの帯電した部分は透明電極 2との間に電界を生じ、これにより表示液中の着 色微粒子が透明基板側に移動し表面に微粒子の色 が現われる。イオンの帯電しなかった部分には電 界が生じないので表面には分散媒の色が現われる。 このように、背面基板4上に形成した静電潜像9 に対応する像が透明基板上に形成される。これと 逆方向の電界を印加させると、透明基板側に移動 していた着色微粒子が背面基板側に移動するので、 透明基板上に形成された像は消失し、全面が分散 媒の色になる。このように電気泳動表示装置は、 電界の向きを制御することにより所望の表示を得 ることができる。

が生じないので表面には分散媒の色が現われる。このように、背面基板 4 上に形成した静電潜像 9 に対応する像が透明基板上に形成される。これを逆方向の電界を印加させると、透明基板側に移動していた微粒子が背面基板側に移動するので、透明基板上に形成された像は消失し、全面が分散媒の色になる。このように電気泳動表示装置は、電界の向きを制御することにより所望の表示を得ることができる。

このような静電潜像の形成は、特開昭62-34187号公報に示されているコロナイオン発生器と、このイオンの流れを制御する制御電極からなる書込み電極などが使用できる。

以下、実施例により本発明を説明する。

下記実施例中の特性値は、次の方法により測定 した。

## (1)分散剤の溶出率

本発明の表示液を卓上遠心機 (CT5DL形、 日立製作所製)を用いて、3000rpm、15 分間固液分離を行い、さらに0.2 μmのフィル

特開平3-266818(5)

タを通して上型み液1 m i を分取した。この上型み液に蒸留水1 0 m i を添加し、数分間激しく振り混ぜ水層の濁りが消えるまで放置後、水層から所定量(約1 μ i ) を分取し、イオンクロマトグラフ(H I C - 6 A システム、島準製作所製)を用いて避難する分散剤イオン(陽イオン、陰イオン)等の定量分析を行ない、添加量に対する割合を溶出率として算出した。

#### (2) ゼータ電位

本発明の表示液をゼータ電位測定器(DELS A440形、COULTER社製)を用いて10 OV、36秒間電界をかけて、表示液中での管色 微粒子の易動度を求め、これからゼータ電位を算 出した。

#### 実施例1

イソプロビルアルコール 5 0 0 m g を入れた 1 g ビーカにチタンテトライソプトキシド 3 4 g を 秤り取り、マグネチックスターラを用いて十分に 溶解混合した。この混合液に蒸留水 5 . 4 g を 添 加し、室温下で 1 昼夜撹はんを続けることによっ

まったく認められないが、添加量が50mg以上になると急激に上昇することが見られた。また、同じ表示液についてそれぞれのゼータ電位を測定した結果、第2図に示したように、AOTの添加量が25mgまではほとんど変化がなく4mV程度の低い値を示すが、50mg以上では急激に上昇して100mgで極大を示した。

一方、透明基板として厚さ3mmのパイレックスガラス板を用い、その片面に透明導電で100μmのポリエチレンテレフィルスであるでは、100μmのポリエチレンテレフィルスではでは、カー500μmのポリエチレンテレフィルスでは、100μmのポリエチレンテレフィルスでは、100μmのボリエチレンテレンテレートフィルスでは、100μmのが対し、100μmのが対し、100μmのででは、100μmのででは、100μmのででは、100μmのででは、100μmのででは、100μmのででは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのでは、100μmのに、

て粒子径約400nmの二酸化チタン微粒子を含む懸濁液を得た。この懸濁液を卓上遠心機(CT5DL形、日立製作所製)を用いて、3000rpm、15分間固液分離を行い、沈澱物を100で、1時間真空乾燥することにより約8gの二酸化チタン微粒子を得た。

イソパラフィン系 良化水 衆 (商品名: アイソバ G、エクソン化学 (特製) 10 m g に 所定量のジ2 ーエチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム (東京化成工業 (中央 京 代成工業 (中央 で ) 及びアンスラキノン系 育色染料 (商品名:マクロレックスブルー R R、バイエル社製) 100 m g を添加して十分に溶解混合後、上記二酸化チタン微粒子0.2 g を加えて超音波ホモジナイザ (USー300形、日本精機製作所製)で10分間混合分散し、表示液を作製した。

この表示液について分散剤のイオン量を測定し た結果、第2図に示したように、陰イオン

(~SO<sub>3</sub>-)の溶出率はAOT(二酸化チタン微粒子O.2gに対して)までは

ことにより電気泳動表示パネルを作製した。金メッ キタングステン線を用いたコロナイオン発生器と このイオンの流れを制御する制御電極から成る書 込電極とによりこの電気泳動表示パネルの背面基 板上にイオンを選択的に帯電させて静電潜像を形 成させると、これに対応する部分の二酸化チタン 微粒子が透明基板側に電気泳動することにより背 面基板上に形成した静電潜像と同一の表示が透明 基板上に白色で得られた。ここで、AOT添加量 が25mg以下の表示液を用いた場合には、透明 基板上にわずかに白色表示が得られる程度であり 表示品位としては実用性に乏しいものであった。 これに対してAOT添加量が好ましくは50mg 以上、さらに好ましくはゼータ電位の極大を示す 100mgの表示液を用いた場合、透明基板上に はくっきりと鮮明な白色表示が得られ、また、杏 替え可能回数の大幅に向上し、長寿命化が可能と なった。

## 実施例2

実施例1で得られた二酸化チタン微粒子5gを

# 特開平3-266818(6)

酸化アルミニウム製のバットに入れ、マッフル炉(EP-31型、ヤマト化学㈱製)を用いて60 ○℃まで加熱して、600℃焼成品を作製した。 この600℃焼成品を用いた以外は実施例1とこの 様にして表示液を得た。その結果、第3図に示し たように、陸イオン(~SOs-)の溶出率はAO T添加量が2.5mg(二酸化チタン微粒子 0.2gに対して)以上になると急激に上昇し、 また、ゼータ電位もAOTの添加量が2.5mg 以上では急激に上昇して5~10mgで極大を示すことが認められた。

また、これらの表示被を用いて電気泳動表示装置を作製し、その表示特性を検討した結果、AOT添加量が2.5mg以上の表示液を用いた場合、透明基板上にはくっきりと鮮明な白色表示が得られ、さらに、書替え可能回数の大幅に向上して長寿命化が可能となることが分かった。

#### 実施例3

実施例1において、自家製の二酸化チタン微粒 子を用いる替わりに、市販の表面シラン処理二酸

動表示装置は長期間安定した表示が得られ、また、 客替え可能回数の大幅に向上した信頼性の高いも のとなる。

# 4. 図面の簡単な説明

第1図は電気泳動表示装置の断面図、第2図~ 第4図は本発明の表示被の分散剤添加量と陰イオン(~SO。)の溶出率及びゼータ電位との関係 を示したものである。

#### 符号の説明

- 1. 透明基板
- 2. 透明導電膜
- 3. スペーサ
- 4. 背面基板
- 7. コロナワイヤ
- 8. 制御電極

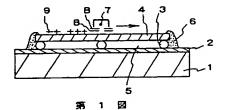
代理人 弁理士 広 瀬 章

化チタン衛粒子(商品名:TITONE R-3 L-SN、堺化学工業㈱製)を用いた以外は同様 にして表示液を得た。その結果、第4図に示した ように、陰イオン(~SOs)の溶出率はAOT 添加量が2.5mg(二酸化チタン微粒子0.2 gに対して)以上になると急激に上昇し、また、 ゼータ電位もAOTの添加量が2.5mg以上で は急激に上昇して5mgで極大を示すことが認め られた。

また、これらの表示液を用いて電気泳動表示装置を作製し、その表示特性を検討した結果、AOT添加量が2.5mg以上の表示液を用いた場合、透明基板上にはくっきりと鮮明な白色表示が得られ、さらに、客替え可能回数の大幅に向上して長寿命化が可能となることが分かった。

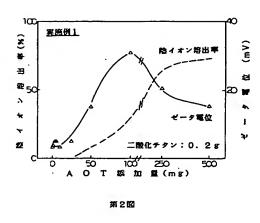
#### (発明の効果)

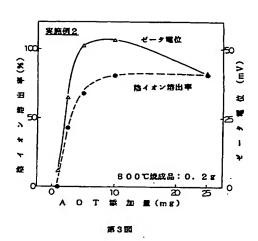
本発明により、導電率を低下させることなく、かつ、微粒子が長期間荷電を失うことなく分散媒と分離せずに分散し続けることが可能な長寿命表示液が得られるので、この表示液を用いた電気泳

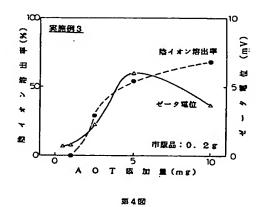


-130-

# 特開平3-266818(7)







特開平3-266818(8)

第1頁の続き

@発明者内田

剛 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑液開発

研究所内